



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 43 07 439 A 1

⑤① Int. Cl.⁵:
G 03 C 7/32
G 03 C 7/392
// G 03 C 7/42, C 07 C
69/52, 69/618

②① Aktenzeichen: P 43 07 439.1
②② Anmeldetag: 10. 3. 93
④③ Offenlegungstag: 15. 9. 94

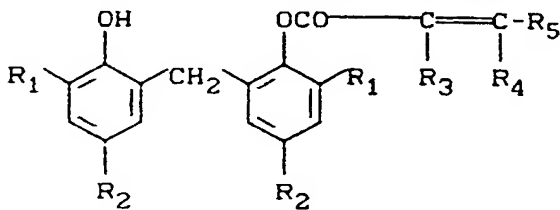
DE 43 07 439 A 1

⑦① Anmelder:
Agfa-Gevaert AG, 51373 Leverkusen, DE

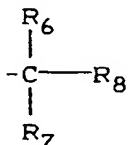
⑦② Erfinder:
Weber, Beate, Dr., 42799 Leichlingen, DE; Geiger,
Markus, Dr., 40764 Langenfeld, DE; Wingender,
Kaspar, 51371 Leverkusen, DE; Hagemann, Jörg, Dr.,
51065 Köln, DE

⑤④ Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial

⑤⑦ Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial, das in wenigstens einer Schicht eine Verbindung der Formel



enthält, worin
R₁ gleich oder verschieden einen Rest



R₂ gleich oder verschieden eine Alkylgruppe, insbesondere mit 1 bis 9 C-Atomen,
R₃ H oder Alkyl
R₄ H, Aryl oder Alkyl
R₅ H, Aryl oder Alkyl
R₆ und R₇ gleich oder verschieden eine Alkylgruppe, insbesondere mit 1 bis 4 C-Atomen und
R₈ H oder eine Alkylgruppe, insbesondere mit 1 bis 4 C-Atomen bedeuten,

zeichnet sich durch eine verbesserte Stabilität des Gelbkupplers aus.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

DE 43 07 439 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einer verbesserten Farbstabilität.

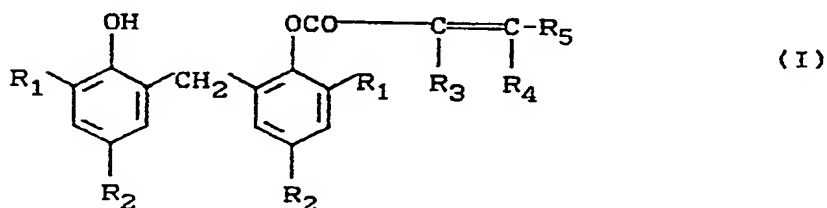
Farbfotografische Materialien enthalten üblicherweise wenigstens einen Gelbkuppler, wenigstens einen Purpurkuppler und wenigstens einen Blaugrünekuppler, aus denen durch Belichtung und Entwicklung die entsprechenden Farbstoffe entstehen. Diese Farbstoffe, insbesondere die Farbstoffe, die dem Licht ständig ausgesetzt sind, sollen eine hohe Farbstabilität aufweisen, wobei besonderer Wert darauf gelegt wird, daß die Farbstabilität von allen drei Farben möglichst gleich gut ist, damit bei einem geringfügigen Verblässen keine Farbverfälschung eintritt.

Insbesondere gelbe Farbstoffe, die aus Kupplern mit einer offenkettigen Ketomethylengruppierung erzeugt werden, bedürfen sowohl der Stabilisierung gegen Licht als auch gegen das Verblässen im Dunkeln (dark-fading).

In EP 246 766 wird bereits der Vorschlag gemacht, diese Aufgabe mit einseitig an der OH-Gruppe substituierten Bisphenolverbindungen als Stabilisatoren zu lösen. Der damit erzielte Effekt ist allerdings noch nicht ausreichend.

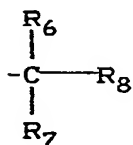
Es wurde jetzt überraschend gefunden, daß ganz bestimmte Bisphenole diese Aufgabe weit besser lösen können.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein farbfotografisches Material, das auf einem Träger wenigstens eine blauempfindliche, wenigstens einen Gelbkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht, wenigstens eine grünempfindliche, wenigstens einen Purpurkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht, wenigstens eine rot empfindliche, wenigstens einen Blaugrünekuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht sowie übliche nicht-lichtempfindliche Schichten enthält, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine Schicht eine Verbindung der Formel (I)



enthält, worin

R₁ gleich oder verschieden einen Rest



R₂ gleich oder verschieden eine Alkylgruppe, insbesondere mit 1 bis 9 C-Atomen,

R₃ H oder eine Alkylgruppe, insbesondere CH₃,

R₄ H, eine Aryl- oder eine Alkylgruppe, insbesondere CH₃,

R₅ H, eine Aryl- oder eine Alkylgruppe, insbesondere CH₃,

R₆ und R₇ gleich oder verschieden eine Alkylgruppe, insbesondere mit 1 bis 4 C-Atomen und

R₈ H oder eine Alkylgruppe, insbesondere mit 1 bis 4 C-Atomen bedeuten.

Vorzugsweise sind die beiden Reste R₁ identisch, ebenso sind vorzugsweise die beiden Reste R₂ identisch.

Bevorzugte Reste R₁ sind Isopropyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl, t-Amyl, 1-Methylcyclohexyl.

Bevorzugte Reste R₂ sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, n-Amyl, tert.-Amyl, Nonyl.

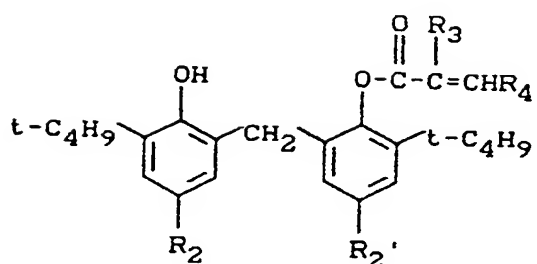
R₃ ist vorzugsweise Wasserstoff oder CH₃.

R₄ ist vorzugsweise H oder CH₃.

R₅ ist vorzugsweise H oder CH₃.

Die Verbindungen der Formel I werden insbesondere der wenigstens einer blauempfindlichen, wenigstens einen Gelbkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht zugesetzt, insbesondere in einer Menge von 0,1 bis 2 Mol/Mol Kuppler. Bei den Gelbkupplern handelt es sich vorzugsweise um 2-Äquivalent-pivaloylgelbkuppler, deren Abgangsgruppe entweder über Sauerstoff oder über Stickstoff mit der kuppelnden Position des Kupplers verbunden ist.

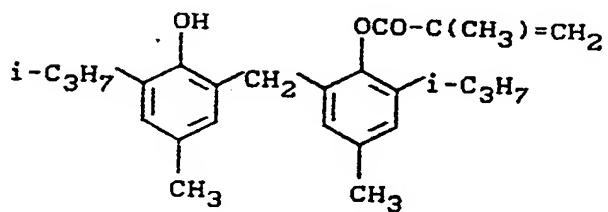
Geeignete Verbindungen der Formel I sind:



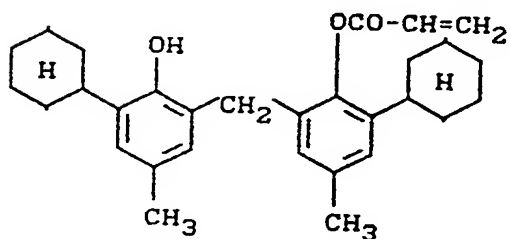
Verbindung	R ₂	R ₂ '	R ₃	R ₄
I-1	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H
I-2	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	H	H
I-3	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	H	H
I-4	CH ₃	CH ₃	H	H
I-5	C ₉ H ₁₉	C ₉ H ₁₉	H	H
I-6	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	H
I-7	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H
I-8	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃
I-9	CH ₃	CH ₃	H	C ₆ H ₅
I-10	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	CH ₃	H

sowie

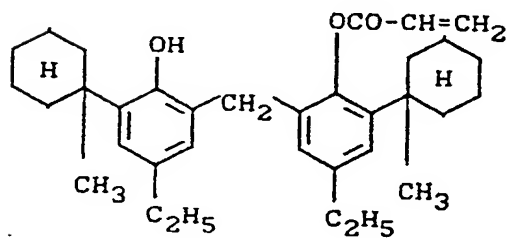
I-11



I-12



I-13



Der Träger kann reflektierend oder transparent sein.

Als Silberhalogenide der farbkupplerhaltigen und der farbkupplerfreien Silberhalogenidemulsionsschichten kommen AgBr, AgBrCl, AgBrClI und AgCl in Betracht.

Vorzugsweise enthalten die Silberhalogenide aller lichtempfindlichen Schichten einschließlich der erfindungsgemäßen Zwischenschichten wenigstens 80 Mol-% Chlorid, insbesondere 95 bis 100 Mol-% Chlorid, 0 bis 5 Mol-% Bromid und 0 bis 1 Mol-% Iodid. Die Silberhalogenidemulsionen können direkt positiv arbeitende oder vorzugsweise negativ arbeitende Emulsionen sein.

Bei dem Silberhalogenid kann es sich um überwiegend kompakte Kristalle handeln, die z. B. regulär kubisch oder oktaedrisch sind oder Übergangsformen aufweisen können. Vorzugsweise können aber auch verzwilligte, z. B. plättchenförmige Kristalle vorliegen, deren durchschnittliches Verhältnis von Durchmesser zu Dicke bevorzugt wenigstens 5 : 1 ist, wobei der Durchmesser eines Kornes definiert ist als der Durchmesser eines Kreises mit einem Kreisinhalt entsprechend der projizierten Fläche des Kornes. Die Schichten können aber auch tafelförmige Silberhalogenidkristalle aufweisen, bei denen das Verhältnis von Durchmesser zu Dicke größer als 5 : 1 ist, z. B. 12 : 1 bis 30 : 1.

Die Silberhalogenidkörner können auch einen mehrfach geschichteten Kornaufbau aufweisen, im einfachsten Fall mit einem inneren und einem äußeren Kornbereich (core/shell), wobei die Halogenidzusammensetzung und/oder sonstige Modifizierungen, wie z. B. Dotierungen der einzelnen Kornbereiche unterschiedlich sind. Die mittlere Korngröße der Emulsionen liegt vorzugsweise zwischen 0,2 µm und 2,0 µm, die Korngrößenverteilung kann sowohl homo- als auch heterodispers sein. Die Emulsionen können außer dem Silberhalogenid auch organische Silbersalze enthalten, z. B. Silberbenzotriazol oder Silberbehenat.

Es können zwei oder mehrere Arten von Silberhalogenidemulsionen, die getrennt hergestellt werden, als Mischung verwendet werden.

Die fotografischen Emulsionen können nach verschiedenen Methoden (z. B. P. Glafkides, *Chimie et Pysique Photographique*, Paul Montel, Paris (1967), G.F. Duffin, *Photographic Emulsion Chemistry*, The Focal Press, London (1966), V.L. Zelikman et al, *Making and Coating Photographic Emulsion*, The Focal Press, London (1966)) aus löslichen Silbersalzen und löslichen Halogeniden hergestellt werden.

Als Bindemittel für die Silberhalogenide wird vorzugsweise Gelatine verwendet. Diese kann jedoch ganz oder teilweise durch andere synthetische, halbsynthetische oder auch natürlich vorkommende Polymere ersetzt werden.

Die Bindemittel sollen über eine ausreichende Menge an funktionellen Gruppen verfügen, so daß durch Umsetzung mit geeigneten Härtungsmitteln genügend widerstandsfähige Schichten erzeugt werden können. Solche funktionellen Gruppen sind insbesondere Aminogruppen, aber auch Carboxylgruppen, Hydroxylgruppen und aktive Methylengruppen.

Die fotografischen Emulsionen können Verbindungen zur Verhinderung der Schleierbildung oder zur Stabilisierung der fotografischen Funktion während der Produktion, der Lagerung oder der fotografischen Verarbeitung enthalten.

Besonders geeignet sind Azaindene, vorzugsweise Tetra- und Pentaazaindene, insbesondere solche, die mit Hydroxyl- oder Aminogruppen substituiert sind. Derartige Verbindungen sind z. B. von Birr, *Z. Wiss. Phot.* 47 (1952), S. 2—58 beschrieben worden. Weiter können als Antischleiermittel Salze von Metallen wie Quecksilber oder Cadmium, aromatische Sulfon- oder Sulfinsäuren wie Benzolsulfinsäure, oder stickstoffhaltige Heterocyklen wie Nitrobenzimidazol, Nitroindazol, (subst.) Benzotriazole oder Benzthiazoliumsalze eingesetzt werden. Besonders geeignet sind Mercaptogruppen enthaltende Heterocyklen, z. B. Mercaptobenzthiazole, Mercaptobenzimidazole, Mercaptotetrazole, Mercaptothiadiazole, Mercaptopyrimidine, wobei diese Mercaptoazole auch eine wasserlöslichmachende Gruppe, z. B. eine Carboxylgruppe oder Sulfogruppe, enthalten können. Weitere geeignete Verbindungen sind in Research Disclosure Nr. 17643 (1978), Abschnitt VI, veröffentlicht.

Die Stabilisatoren können den Silberhalogenidemulsionen vor, während oder nach deren Reifung zugesetzt werden. Selbstverständlich kann man die Verbindungen auch anderen fotografischen Schichten, die einer Silberhalogenidschicht zugeordnet sind, zusetzen.

Es können auch Mischungen aus zwei oder mehreren der genannten Verbindungen eingesetzt werden.

Die Silberhalogenidemulsionen werden üblicherweise chemisch gereift, beispielsweise durch Einwirkung von Goldverbindungen oder Verbindungen des zweiwertigen Schwefels.

Die fotografischen Emulsionsschichten oder andere hydrophile Kolloidschichten des erfindungsgemäß hergestellten lichtempfindlichen Materials können oberflächenaktive Mittel für verschiedene Zwecke enthalten, wie Überzugshilfen, zur Verhinderung der elektrischen Aufladung, zur Verbesserung der Gleiteigenschaften, zum Emulgieren der Dispersion, zur Verhinderung der Adhäsion und zur Verbesserung der fotografischen Charakteristika (z. B. Entwicklungsbeschleunigung, hoher Kontrast, Sensibilisierung usw.).

Geeignete Sensibilisierungsfarbstoffe sind Cyaninfarbstoffe, insbesondere der folgenden Klassen:

1. Rotsensibilisatoren

Dicarbocyanine mit Naphthothiazol oder Benzthiazol als basischen Endgruppen, die in 5- und/oder 6-Stellung durch Halogen, Methyl, Methoxy substituiert sein können sowie 9.11-alkylen-verbrückte, insbesondere 9.11-Neopentylenthiadicarbocyanine mit Alkyl- oder Sulfoalkylsubstituenten am Stickstoff.

2. Grünsensibilisatoren

9-Ethylloxacarbocyanine, die in 5-Stellung durch Chlor oder Phenyl substituiert sind und am Stickstoff der Benzoxazolgruppen Alkyl- oder Sulfoalkylreste, vorzugsweise Sulfoalkylsubstituenten tragen.

3. Blausensibilisatoren

Methincyanine mit Benzoxazol, Benzthiazol, Benzselenazol, Naphthoxazol, Naphthothiazol als basischen Endgruppen, die in 5- und/oder 6-Stellung durch Halogen, Methyl, Methoxy substituiert sein können und mindestens eine, vorzugsweise zwei, Sulfoalkylsubstituenten am Stickstoff tragen. Ferner Apomercocyanine mit einer Rhodaningruppe.

Auf Sensibilisatoren kann verzichtet werden, wenn für einen bestimmten Spektralbereich die Eigenempfindlichkeit des Silberhalogenids ausreichend ist, beispielsweise die Blauempfindlichkeit von Silberbromidiodiden.

Den unterschiedlich sensibilisierten Emulsionsschichten werden nicht diffundierende monomere oder polymere Farbkuppler zugeordnet, die sich in der gleichen Schicht oder in einer dazu benachbarten Schicht befinden können. Gewöhnlich werden den rotempfindlichen Schichten Blaugrünkuppler, den grünempfindlichen Schichten Purpurkuppler und den blauempfindlichen Schichten Gelbkuppler zugeordnet.

Farbkuppler zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler vom Phenol- oder α -Naphtholtyp.

Farbkuppler zur Erzeugung des purpurnen Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler vom Typ des Pyrazolazols, 5-Pyrazolons oder des Indazolons.

Farbkuppler zur Erzeugung des gelben Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler mit einer offenkettigen Ketomethylengruppierung, insbesondere Kuppler vom Typ des α -Acylacetamids; geeignete Beispiele hierfür sind α -Benzoylacetanilidkuppler und α -Pivaloylacetanilidkuppler.

Bei den Farbkupplern kann es sich um 4-Äquivalentkuppler, aber auch um 2-Äquivalentkuppler handeln. Letztere leiten sich von den 4-Äquivalentkupplern dadurch ab, daß sie in der Kupplungsstelle einen Substituenten enthalten, der bei der Kupplung abgespalten wird.

Die Kuppler enthalten üblicherweise einen Ballastrest, um eine Diffusion innerhalb des Materials, d. h. sowohl innerhalb einer Schicht oder von Schicht zu Schicht, unmöglich zu machen. Anstelle von Kupplern mit einem Ballastrest können auch hochmolekulare Kuppler eingesetzt werden.

Geeignete Farbkuppler bzw. Literaturstellen, in denen solche beschrieben sind, finden sich in Research Disclosure 17 643 (1978), Kapitel VII.

Hochmolekulare Farbkuppler sind beispielsweise in DE-C-12 97 417, DE-A-24 07 569, DE-A-31 48 125, DE-A-32 17 200, DE-A-33 20 079, DE-A-33 24 932, DE-A-33 31 743, DE-A-33 40 376, EP-A-27 284, US-A-4 080 211 beschrieben. Die hochmolekularen Farbkuppler werden in der Regel durch Polymerisation von ethylenisch ungesättigten monomeren Farbkupplern hergestellt. Sie können aber auch durch Polyaddition oder Polykondensation erhalten werden.

Die Einarbeitung der Kuppler oder anderer Verbindungen in Silberhalogenidemulsionsschichten kann in der Weise erfolgen, daß zunächst von der betreffenden Verbindung eine Lösung, eine Dispersion oder eine Emulsion hergestellt und dann der Gießlösung für die betreffende Schicht zugefügt wird. Die Auswahl des geeigneten Lösungs- oder Dispersionsmittels hängt von der jeweiligen Löslichkeit der Verbindung ab.

Methoden zum Einbringen von in Wasser im wesentlichen unlöslichen Verbindungen durch Mahlverfahren sind beispielsweise in DE-A-26 09 741 und DE-A-26 09 742 beschrieben.

Hydrophobe Verbindungen können auch unter Verwendung von hochsiedenden Lösungsmitteln, sogenannten Ölbildnern, in die Gießlösung eingebracht werden. Entsprechende Methoden sind beispielsweise in US-A-2 322 027, US-A-2 801 170, US-A-2 801 171 und EP-A-0 043 037 beschrieben.

Anstelle der hochsiedenden Lösungsmittel können Oligomere oder Polymere, sogenannte polymere Ölbildner Verwendung finden.

Die Verbindungen können auch in Form beladener Latices in die Gießlösung eingebracht werden. Verwiesen wird beispielsweise auf DE-A-25 41 230, DE-A-25 41 274, DE-A-28 35 856, EP-A-0 014 921, EP-A-0 069 671, EP-A-0 130 115, US-A-4 291 113.

Die diffusionsfeste Einlagerung anionischer wasserlöslicher Verbindungen (z. B. von Farbstoffen) kann auch mit Hilfe von kationischen Polymeren, sogenannten Beizenpolymeren erfolgen.

Geeignete Ölbildner sind z. B. Phthalsäurealkylester, Phosphonsäureester, Phosphorsäureester, Citronensäureester, Benzoesäureester, Amide, Fettsäureester, Trimesinsäureester, Alkohole, Phenole, Anilinderivate und Kohlenwasserstoffe.

Beispiele für geeignete Ölbildner sind Dibutylphthalat, Dicyclohexylphthalat, Di-2-ethylhexylphthalat, Decylphthalat, Triphenylphosphat, Tricresylphosphat, 2-Ethylhexyldiphenylphosphat, Tricyclohexylphosphat, Tri-2-ethylhexylphosphat, Tridecylphosphat, Tributoxyethylphosphat, Trichlorpropylphosphat, Di-2-ethylhexylphenylphosphat, 2-Ethylhexylbenzoat, Dodecylbenzoat, 2-Ethylhexyl-p-hydroxybenzoat, Diethyldodecanamid, N-Tetradecylpyrrolidon, Isostearylalkohol, 2,4-Di-tert.-amylphenol, Dioctylacetat, Glycerintributyrat, Isostearylactat, Trioctylcitrat, N,N-Dibutyl-2-butoxy-5-tert.-octylanilin, Paraffin, Dodecylbenzol und Diisopropylnaphthalin.

Das fotografische Material kann weiterhin UV-Licht absorbierende Verbindungen, Weißtöner, Abstandshalter, Filterfarbstoffe, Formalinfänger, Lichtschutzmittel, Antioxidantien, D_{Min} -Farbstoffe, Zusätze zur Verbesserung der Farbstoff-, Kuppler- und Weißstabilisierung sowie zur Verringerung des Farbschleiers, Weichmacher (Latices), Biocide und anderes enthalten. Darüber hinaus können Zwischenschichten sogenannte Weißkuppler und andere Verbindungen enthalten, die mit dem Entwickleroxidaionsprodukt reagieren (Scavenger).

UV-Licht absorbierende Verbindungen sollen einerseits die Bildfarbstoffe vor dem Ausbleichen durch UV-reiches Tageslicht schützen und andererseits als Filterfarbstoffe das UV-Licht im Tageslicht bei der Belichtung absorbieren und so die Farbwiedergabe eines Films verbessern. Üblicherweise werden für die beiden Aufgaben Verbindungen unterschiedlicher Struktur eingesetzt. Beispiele sind arylsubstituierte Benzotriazolverbindungen (US-A-3 533 794), 4-Thiazolidonverbindungen (US-A-3 314 794 und 3 352 681), Benzophenonverbindungen

(JP-A-2784171), Zimtsäureesterverbindungen (US-A-3 705 805 und 3 707 375), Butadienverbindungen (US-A-4 045 229) oder Benzoxazolverbindungen (US-A-3 700 455).

Es können auch ultraviolettabsorbierende Kuppler (wie Blaugrünkuppler des α -Naphtholtyps) und ultraviolettabsorbierende Polymere verwendet werden. Diese Ultraviolettabsorbentien können durch Beizen in einer speziellen Schicht fixiert sein.

Für sichtbares Licht geeignete Filterfarbstoffe umfassen Oxonolfarbstoffe, Hemioxonolfarbstoffe, Styrylfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe, Cyaninfarbstoffe und Azofarbstoffe. Von diesen Farbstoffen werden Oxonolfarbstoffe, Hemioxonolfarbstoffe und Merocyaninfarbstoffe besonders vorteilhaft verwendet.

Geeignete Weißtöner sind z. B. in Research Disclosure 17 643 (Dez. 1978), Kapitel V, in US-A-2 632 701, 3 269 840 und in GB-A-852 075 und 1 319 763 beschrieben.

Bestimmte Bindemittelschichten, insbesondere die vom Träger am weitesten entfernte Schicht, aber auch gelegentlich Zwischenschichten, insbesondere, wenn sie während der Herstellung die vom Träger am weitesten entfernte Schicht darstellen, können fotografisch inerte Teilchen anorganischer oder organischer Natur enthalten, z. B. als Mattierungsmittel oder als Abstandshalter (DE-A-33 31 542, DE-A-34 24 893, Research Disclosure 17 643 (Dez. 1978), Kapitel XVI).

Der mittlere Teilchendurchmesser der Abstandshalter liegt insbesondere im Bereich von 0,2 bis 10 μm . Die Abstandshalter sind wasserunlöslich und können alkalilöslich oder alkalilöslich sein, wobei die alkalilöslichen im allgemeinen im alkalischen Entwicklungsbad aus dem fotografischen Material entfernt werden. Beispiele für geeignete Polymere sind Polymethylmethacrylat, Copolymere aus Acrylsäure und Methylmethacrylat sowie Hydroxypropylmethylcellulosehexahydrophthalat.

Zusätze zur Verbesserung der Farbstoff-, Kuppler- und Weißenstabilität sowie zur Verringerung des Farbschleiers (Research Disclosure 17 643/1978, Kapitel VII) können den folgenden chemischen Stoffklassen angehören: Hydrochinone, 6-Hydroxychromane, 5-Hydroxycumarane, Spirochromane, Spiroindane, p-Alkoxyphenole, sterisch gehinderte Phenole, Gallussäurederivate, Methylendioxybenzole, Aminophenole, sterisch gehinderte Amine, Derivate mit veresterten oder veretherten phenolischen Hydroxylgruppen, Metallkomplexe.

Verbindungen, die sowohl eine sterisch gehinderte Amin-Partialstruktur als auch eine sterisch gehinderte Phenol-Partialstruktur in einem Molekül aufweisen (US-A-4 268 593), sind besonders wirksam zur Verhinderung der Beeinträchtigung (Verschlechterung bzw. Abbau) von gelben Farbbildern als Folge der Entwicklung von Wärme, Feuchtigkeit und Licht. Um die Beeinträchtigung (Verschlechterung bzw. den Abbau) von purpurroten Farbbildern, insbesondere ihre Beeinträchtigung (Verschlechterung bzw. Abbau) als Folge der Einwirkung von Licht, zu verhindern, sind Spiroindane (JP-A-159 644/81) und Chromane, die durch Alkoxygruppen mono- oder monoether substituiert sind (JP-A-89 835/80) besonders wirksam.

Die Schichten des fotografischen Materials können mit den üblichen Härtungsmitteln gehärtet werden. Geeignete Härtungsmittel sind z. B. Formaldehyd, Glutaraldehyd und ähnliche Aldehydverbindungen, Diacetyl, Cyclopentadion und ähnliche Ketonverbindungen, Bis-(2-chlorethylharnstoff), 2-Hydroxy-4,6-dichlor-1,3,5-triazin und andere Verbindungen, die reaktives Halogen enthalten (US-A-3 288 775, US-A-2 732 303, GB-A-974 723 und GB-A-1 167 207), Divinylsulfonverbindungen, 5-Acetyl-1,3-diacryloylhexahydro-1,3,5-triazin und andere Verbindungen, die eine reaktive Olefinbindung enthalten (US-A-3 635 718, US-A-3 232 763 und GB-A-994 869); N-Hydroxymethylphthalimid und andere N-Methylolverbindungen (US-A-2 732 316 und US-A-2 586 168); Isocyanate (US-A-3 103 437); Aziridinverbindungen (US-A-3 017 280 und US-A-2 983 611); Säurederivate (US-A-2 725 294 und US-A-2 725 295); Verbindungen vom Carbodiimidtyp (US-A-3 100 704); Carbamoylpyridiniumsalze (DE-A-22 25 230 und DE-A-24 39 551); Carbamoyloxypyridiniumverbindungen (DE-A-24 08 814); Verbindungen mit einer Phosphor-Halogen-Bindung (JP-A-113 929/83); N-Carbonyloximid-Verbindungen (JP-A-43353/81); N-Sulfonyloximido-Verbindungen (US-A-4 111 926), Dihydrochinolinverbindungen (US-A-4 013 468), 2-Sulfonyloxypyridiniumsalze (JP-A-110 762/81), Formamidiniumsalze (EP-A-0 162 308), Verbindungen mit zwei oder mehr N-Acyloximino-Gruppen (US-A-4 052 373), Epoxyverbindungen (US-A-3 091 537), Verbindungen von Isoxazoltyp (US-A-3 321 313 und US-A-3 543 292); Halogencarboxyaldehyde, wie Mucoclorsäure; Dioxanderivate, wie Dihydroxydioxan und Di-chlordioxan; und anorganische Härter, wie Chromalaun und Zirkonsulfat.

Die Härtung kann in bekannter Weise dadurch bewirkt werden, daß das Härtungsmittel der Gießlösung für die zu härtende Schicht zugesetzt wird, oder dadurch, daß die zu härtende Schicht mit einer Schicht überschichtet wird, die ein diffusionsfähiges Härtungsmittel enthält.

Unter den aufgeführten Klassen gibt es langsam wirkende und schnell wirkende Härtungsmittel sowie sogenannte Soforthärter, die besonders vorteilhaft sind. Unter Soforthärtern werden Verbindungen verstanden, die geeignete Bindemittel so vernetzen, daß unmittelbar nach Beguß, spätestens nach 24 Stunden, vorzugsweise spätestens nach 8 Stunden die Härtung so weit abgeschlossen ist, daß keine weitere durch die Vernetzungsreaktion bedingte Änderung der Sensitometrie und der Quellung des Schichtverbandes auftritt. Unter Quellung wird die Differenz von Naßschichtdicke und Trockenschichtdicke bei der wäßrigen Verarbeitung des Films verstanden (Photogr. Sci., Eng. 8 (1964), 275; Photogr. Sci. Eng. (1972), 449).

Bei diesen mit Gelatine sehr schnell reagierenden Härtungsmitteln handelt es sich z. B. um Carbamoylpyridiniumsalze, die mit freien Carboxylgruppen der Gelatine zu reagieren vermögen, so daß letztere mit freien Aminogruppen der Gelatine unter Ausbildung von Peptidbindungen und Vernetzung der Gelatine reagieren.

Es gibt diffusionsfähige Härtungsmittel, die auf alle Schichten innerhalb eines Schichtverbandes in gleicher Weise härtend wirken. Es gibt aber auch schichtbegrenzt wirkende, nicht diffundierende, niedermolekulare und hochmolekulare Härter. Mit ihnen kann man einzelne Schichten, z. B. die Schutzschicht besonders stark vernetzen. Dies ist wichtig, wenn man die Silberhalogenid-Schicht wegen der Silberdeckkrafterhöhung wenig härtet und mit der Schutzschicht die mechanischen Eigenschaften verbessern muß (EP-A 0 114 699).

Die erfindungsgemäßen farbfotografischen Materialien werden üblicherweise durch Entwickeln, Bleichen,

Fixieren und Wässern oder Stabilisieren ohne nachfolgende Wässerung verarbeitet, wobei Bleichen und Fixieren zu einem Verarbeitungsschritt zusammengefaßt sein können. Als Farentwicklerv Verbindung lassen sich sämtliche Entwicklervverbindungen verwenden, die die Fähigkeit besitzen, in Form ihres Oxidationsproduktes mit Farbkupplern zu Azomethin- bzw. Indophenolfarbstoffen zu reagieren. Geeignete Farentwicklervverbindungen sind aromatische, mindestens eine primäre Aminogruppe enthaltende Verbindungen vom p-Phenylendiamintyp, beispielsweise N,N-Dialkyl-p-phenylendiamine wie N,N-Diethyl-p-phenylendiamin, 1-(N-Ethyl-N-methansulfonamidoethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin, N-Ethyl-N-3-hydroxypropyl-3-methyl-p-phenylendiamin und 1-(N-Ethyl-N-methoxyethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin. Weitere brauchbare Farentwickler sind beispielsweise in J. Amer. Chem. Soc. 73, 3106 (1951) und G. Haist, Modern Photographic Processing, 1979, John Wiley and Sons, New York, Seite 545 ff. beschrieben.

Nach der Farentwicklung kann ein saures Stoppbad oder eine Wässerung folgen.

Üblicherweise wird das Material nach der Farentwicklung gebleicht und fixiert. Als Bleichmittel können z. B. Fe(III)-Salze und Fe(III)-Komplexsalze wie Ferricyanide, Dichromate, wasserlösliche Kobaltkomplexe verwendet werden. Besonders bevorzugt sind Eisen-(III)-Komplexe von Aminopolycarbonsäuren, insbesondere z. B. von Ethylendiamintetraessigsäure, Propylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Iminodiessigsäure, N-Hydroxyethyl-ethylendiamintriessigsäure, Alkyliminodicarbonsäuren und von entsprechenden Phosphonsäuren. Geeignet als Bleichmittel sind weiterhin Persulfate und Peroxide, z. B. Wasserstoffperoxid.

Auf das Bleichfixierbad oder Fixierbad folgt meist eine Wässerung, die als Gegenstromwässerung ausgeführt ist oder aus mehreren Tanks mit eigener Wasserzufuhr besteht.

Günstige Ergebnisse können bei Verwendung eines darauf folgenden Schlußbades, das keinen oder nur wenig Formaldehyd enthält, erhalten werden.

Die Wässerung kann aber durch ein Stabilisierbad vollständig ersetzt werden, das üblicherweise im Gegenstrom geführt wird. Dieses Stabilisierbad übernimmt bei Formaldehydzusatz auch die Funktion eines Schlußbades.

Das erfindungsgemäße farbfotografische Material kann auch einer Umkehrentwicklung unterworfen werden. Dabei gehen der Farentwicklung eine Erstentwicklung mit einem Entwickler, der mit den Kupplern keinen Farbstoff bildet, und eine diffuse Zweitbelichtung oder eine chemische Verschleierung voraus.

Beispiel 1

Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial wurde hergestellt, indem auf ein beidseitig mit Polyethylen beschichtetes Papier die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m². Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO₃ angegeben.

Schichtaufbau 1

1. Schicht (Substratschicht)

0,2 g Gelatine.

2. Schicht (blauempfindliche Schicht)

blauempfindliche Silberhalogenidemulsion (99,5 Mol-% Chlorid, 0,5 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,78 µm) aus 0,50 g AgNO₃ mit

1,38 g Gelatine

0,60 g Gelbkuppler Y-1

0,48 g Trikresylphosphat (TKP)

0,18 g Stabilisator gemäß Tabelle 1.

3. Schicht (Zwischenschicht)

1,18 g Gelatine

0,08 g 2,5-Dioctylhydrochinon

0,08 g Dibutylphthalat (DBP).

4. Schicht (grünempfindliche Schicht)

grünempfindliche Silberhalogenidemulsion (99,5 Mol-% Chlorid, 0,5 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,37 µm) aus 0,40 g AgNO₃ mit

1,02 g Gelatine

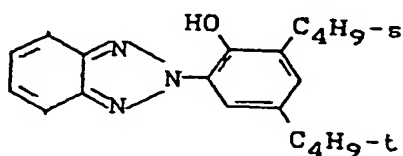
0,37 g Purpurkuppler M-1

0,40 g DBP.

5. Schicht (Zwischenschicht)

1,20 g Gelatine

0,66 g UV-Absorber der Formel



0,052 g 2,5-Dioctylhydrochinon

0,36 g TKP.

6. Schicht (rotempfindliche Schicht)

rotsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 Mol-% Chlorid, 0,5 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurch-

messer 0,35 μm) aus 0,28 g AgNO_3 mit

0,84 g Gelatine

0,39 g Blaugrünkuppler C-1

0,39 g TKP.

7. Schicht (UV-Schutzschicht)

0,65 g Gelatine

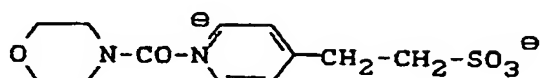
0,21 g UV-Absorber wie in 5. Schicht

0,11 g TKP.

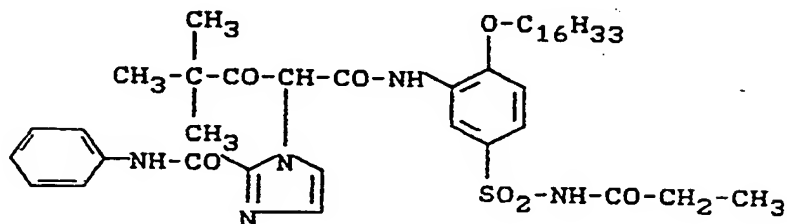
8. Schicht (Schutzschicht)

0,65 g Gelatine

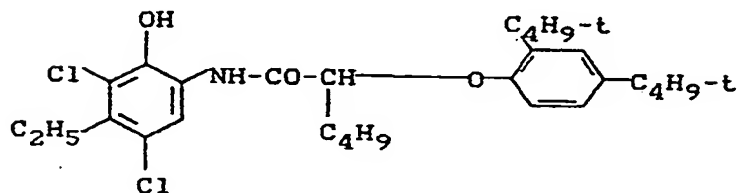
0,39 g Härtungsmittel der Formel



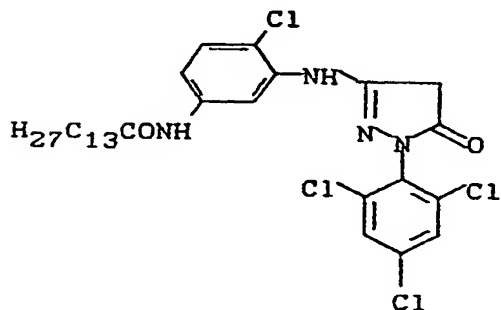
Y-1



C-1



M-1



Proben der Schichtaufbauten wurden anschließend hinter einem graduierten Graukeil belichtet. Danach wurden die Materialien mit den nachfolgend aufgeführten Verarbeitungsbädern in der üblichen Weise verarbeitet.

a) Farbentwickler — 45 s — 35°C

Triethanolamin

9,0 g/l

NN-Diethylhydroxylamin

4,0 g/l

Diethylenglykol

0,05 g/l

3-Methyl-4-amino-N-ethyl-N-methansulfonamidoethyl-anilin-sulfat

5,0 g/l

Kaliumsulfat

0,2 g/l

Triethylenglykol

0,05 g/l

Kaliumcarbonat

22 g/l

Kaliumhydroxid

0,4 g/l

Ethylendiamintetraessigsäure-di-Na-Salz

2,2 g/l

Kaliumchlorid

2,5 g/l

1,2-Dihydroxybenzol-3,4,6-trisulfonsäure-trinatriumsalz

0,3 g/l

auffüllen mit Wasser auf 1000 ml; pH 10,0

b) Bleichfixierbad — 45 s — 35°C

Ammoniumthiosulfat

75 g/l

Natriumhydrogensulfat

13,5 g/l

Ammoniumacetat

2,0 g/l

Ethylendiamintetraessigsäure (Eisen-Ammonium-Salz)

57 g/l

Ammoniak 25 gew.-%ig

9,5 g/l

Essigsäure

9,0 g/l

auffüllen mit Wasser auf 1000 ml; pH 5,5

c) Wässern — 2 min — 35°C

d) Trocknen

Die erhaltenen Farbbilder wurden gemäß ISO 10 977 (1/2 Schleierkorrektur) dem Xenotest mit 14,4 Mio Lxh bei unterschiedlichen Gelbdichten unterworfen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

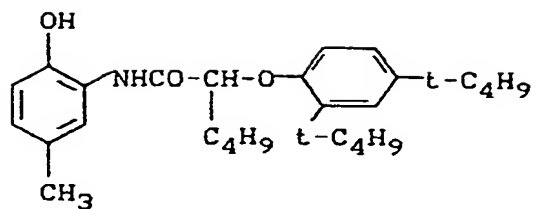
Tabelle 1

Probe	Stabilisator	Wertmenge	Veränderung der Farbdichte in % bei		
			Dichte 0,6	Dichte 1,0	Dichte 1,4
1	-	14,4 Mio Lxh	- 40	- 31	- 27
2	I-4	"	- 15	- 9	- 10
3	V-1	"	- 20	- 10	- 11
4	V-2	"	- 23	- 19	- 20
5	V-3	"	- 16	- 12	- 11
6	V-4	"	- 21	- 14	- 13
7	V-5	"	- 35	- 26	- 22

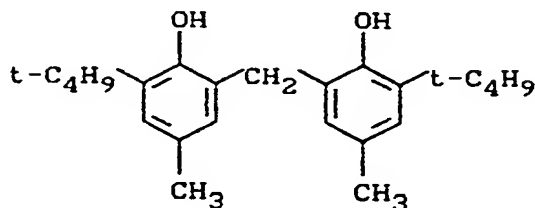
Probe 2 ist erfindungsgemäß.

Die Vergleichsstabilisatoren hatten folgende Formeln

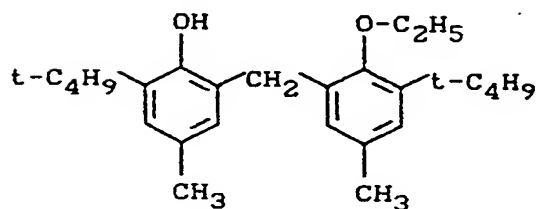
V-1:



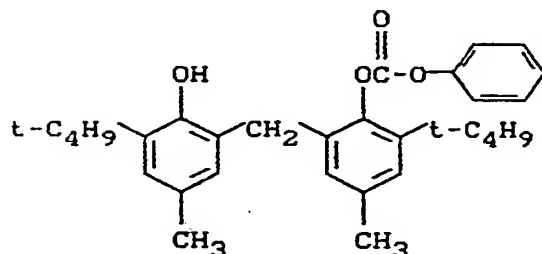
V-2



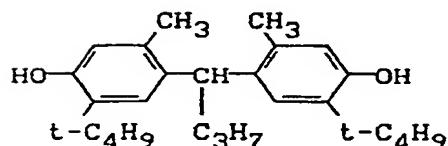
V-3



V-4



V-5



Beispiel 2

Auf ein beidseitig mit Polyethylen beschichtetes Papier wurden die folgenden beiden Schichten aufgebracht. Die Mengen beziehen sich auf jeweils 1 m².

1. Schicht

Blauempfindliche Silberhalogenidemulsion gemäß Beispiel 1 aus 0,6 g AgNO₃

2 g Gelatine

0,8 g Gelbkuppler Y-1

0,6 g TKP

0,24 g Stabilisator gemäß Tabelle 2

2. Schicht (Schichtschutz)

2 g Gelatine

0,4 g Härtungsmittel gemäß Beispiel 1

Die Verarbeitung erfolgt wie bei Beispiel 1.

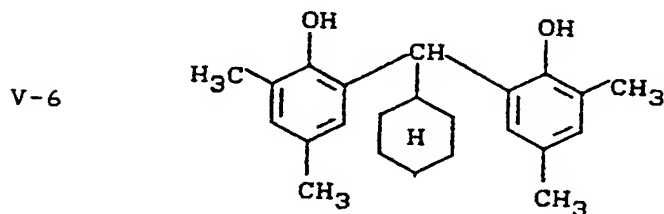
Das verarbeitete Material wurde weiterhin im Klimaschrank (80°C, 50% rel. Feuchte, 21 Tage) gelagert, wobei sich der Gelbfarbstoff gemäß beiliegender Tabelle zu gefärbten Produkten zersetzte. Mit einem Handdensitometer wurden die Dichten hinter Rot- und Grünfilter vor und nach Klimaschranklagerung (bei Dichten

von 1,0 und 2,0 vor Lagerung hinter Blaufilter) bestimmt. Die prozentualen Dichtezunahmen sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

Probe	Stabilisator	Zusätzliche Dichte in % bei			
		Dichte 1,0 und Grün-fil-ter	Dichte 2,0 und Rot-fil-ter	Dichte 1,0 und Grün-fil-ter	Dichte 2,0 und Rot-fil-ter
13	-	+ 31	+ 24	+ 37	+ 19
14	I-4	+ 5	+ 10	+ 20	+ 10
15	V-1	+ 28	+ 13	+ 42	+ 15
16	V-2	+ 25	+ 12	+ 46	+ 14
17	V-3	+ 28	+ 17	+ 45	+ 13
18	V-4	+ 26	+ 17	+ 42	+ 15
19	V-6	+ 25	+ 16	+ 33	+ 15

Vergleichsstabilisator V-6 hat folgende Formel



Probe 9 ist erfindungsgemäß.

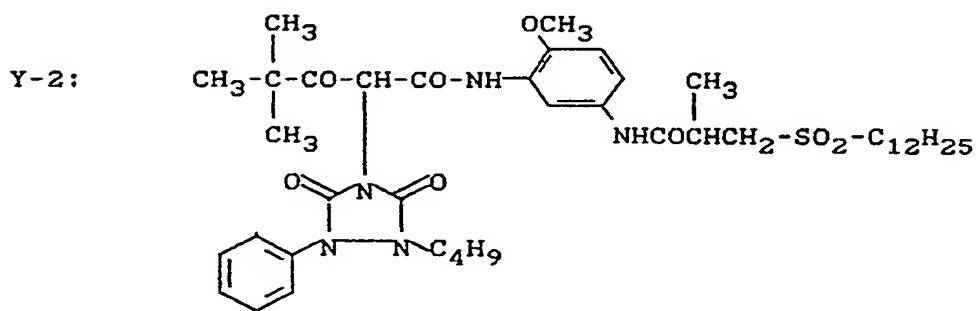
Beispiel 3

Beispiel 2 wurde mit der Änderung wiederholt, daß anstelle des Gelbkupplers Y-1 der Gelbkuppler Y-2 in gleicher Menge verwendet wurde.

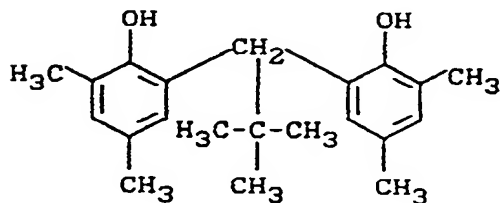
Das Material wurde nach Verarbeitung einer Klimaschranklagerung (80°C, 50% rel. Feuchte, 21 Tage) unterworfen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3

Probe	Stabilisator	Zusätzliche Dichte in % bei			
		Dichte 1,0 und Grün- fil- ter	Dichte 1,0 und Rot- fil- ter	Dichte 2,0 und Grün- fil- ter	Dichte 2,0 und Rot- fil- ter
15	-	+ 29	+ 24	+ 60	+ 30
16	I-4	+ 2	+ 15	+ 9	+ 16
17	V-1	+ 7	+ 20	+ 60	+ 26
18	V-2	+ 18	+ 21	+ 33	+ 18
19	V-6	+ 28	+ 21	+ 54	+ 21
20	V-7	+ 7	+ 22	+ 38	+ 24
21	V-8	+ 20	+ 19	+ 30	+ 22



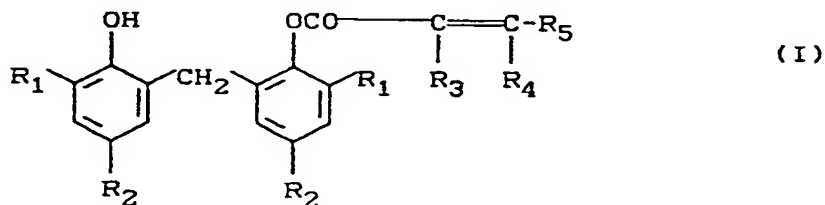
Vergleichsstabilisator V-7



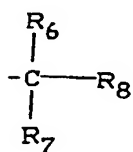
Die Probe 16 ist erfindungsgemäß.

Patentansprüche

1. Farbfotografisches Material, das auf einem Träger wenigstens eine blauempfindliche, wenigstens einen Gelbkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht, wenigstens eine grünempfindliche, wenigstens einen Purpurkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht, wenigstens eine rottempfindliche, wenigstens einen Blaugrünkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht sowie übliche nicht-lichtempfindliche Schichten enthält, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine Schicht eine Verbindung der Formel (I)



enthält, worin

R₁ gleich oder verschieden einen Rest

5

10

R₂ gleich oder verschieden eine Alkylgruppe, insbesondere mit 1 bis 9 C-Atomen,R₃ H oder Alkyl,R₄ H, Alkyl oder Aryl,R₅ H, Alkyl oder Aryl,

15

R₆ und R₇ gleich oder verschieden eine Alkylgruppe, insbesondere mit 1 bis 4 C-Atomen undR₈ H oder eine Alkylgruppe, insbesondere mit 1 bis 4 C-Atomen bedeuten.2. Farbfotografisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die beiden Reste R₁ identisch und die beiden Reste R₂ identisch sind.

3. Farbfotografisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel I in der wenigstens einen blauempfindlichen, gelbkuppelnden Schicht in einer Menge von 0,1 bis 2 Mol/Mol Kuppler eingesetzt wird. 20

4. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gelbkuppler ein 2-Äquivalentpivaloylkuppler ist, dessen Abgangsgruppe entweder über Sauerstoff oder über Stickstoff mit der kuppelnden Position verbunden ist.

25

5. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenidemulsionen zu wenigstens 80 Mol-% AgCl-Emulsionen sind.

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -